

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-41570

⑬ Int.Cl.¹
C 09 D 5/44識別記号 庁内整理番号
P R S A-6845-4 J

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 11 頁)

⑮ 発明の名称 電着塗料組成物

⑯ 特 願 昭61-185849

⑰ 出 願 昭61(1986)8月6日

⑱ 発 明 者 神 田 和 典 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内
⑱ 発 明 者 村 本 壽 一 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内
⑱ 発 明 者 斉 藤 宏 一 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内
⑱ 発 明 者 石 倉 慎 一 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内
⑲ 出 願 人 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号
⑲ 代 理 人 弁理士 赤岡 迪夫

明 細 書

1. 発明の名称

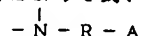
電着塗料組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 電着可能な水分散性樹脂の水性分散液と、該分散液中に均一に分散された水不溶性微小樹脂粒子とを必須成分とし、

前記微小樹脂粒子は0.01～2μの粒径を有し、かつ内部架橋されたエチレン性不飽和結合を有する単量体の重合体または共重合体よりなり、

前記微小樹脂粒子はその表面に分離的付着または共有結合によって式、



(式中、Rは置換基を有することもあるC₁-6アルキレン基もしくはフェニレン基であり、Aは-COOHまたは-SO₃Hである。)で表される両性イオン基を担持していることを特徴とする電着塗料組成物。

- (2) 前記水分散性樹脂はカチオン性官能基を持っており、前記微小樹脂粒子はその表面に前記両性イ

オン基のほかにカチオン性官能基を持っている第1項記載の電着塗料組成物。

- (3) 前記水分散性樹脂はアニオン性官能基を持っており、前記微小樹脂粒子はその表面に前記両性イオン基のほかにアニオン性官能基を持っている第1項記載の電着塗料組成物。

- (4) 前記微小樹脂粒子は、前記両性イオン基を持っている界面活性剤、重合性単量体、オリゴマーもしくはポリマーの存在下、前記エチレン性不飽和結合を有する単量体を乳化重合、NAD重合もしくは沈澱重合することによって得られた微小樹脂粒子である第1項記載の方法。

- (5) 前記微小樹脂粒子は、前記エチレン性不飽和結合を有する単量体を乳化重合、NAD重合もしくは沈澱重合することによって得られた微小樹脂粒子を、前記両性イオン基を有するオリゴマーまたはポリマーで被覆したものである第1項記載の電着塗料組成物。

- (6) 前記微小樹脂粒子は、前記水分散性樹脂固形分100重量部あたり、0.1～120重量部添加さ

れる第1項ないし第5項のいずれかに記載の電着塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明の背景および課題

電着塗料は、形状を選ばない塗装作業性、その安全性のため、防食性機能を持つ下塗として広く使用されている。電着塗料は、水を媒体として樹脂が分散あるいは溶解した形態をとっているため、その安定性や通電によるつきまわり性の制御が塗装ライン安定化のためには必要となる。またその塗膜としての性能に関しても、特に自動車の塗装系のように、高耐触性、耐チップング性の必要とされる分野においては、高膜厚や高性能の物質を有する塗膜が望まれる。また最近の消費者の高級品質への志向から、塗膜外観においても高外観への志向が強くなってきており、従来よりも高鮮映で高光沢な外観を有する塗膜に対するニーズも高い。

従来、電着塗料に内部架橋したエチレン性不飽和単量体の重合体よりなる微小樹脂粒子（ミクロ

ゲル）を添加することは公知である。すなわち特開昭58-93762には、通常ではなかなか得られ難い艶消し塗膜を得る方法として多官能性ビニルモノマーと単官能ビニルモノマーよりなる内部架橋重合体のエマルジョンと熱硬化性水溶性樹脂塗料とからなる艶消し電着塗料が示されているが、内部架橋エマルジョンが、熱硬化性電着塗料用樹脂との均一硬化物中に一様に分布して硬化し、その結果光線が乱反射されることより艶消し効果を発現させている。この技術は表面が乱反射を生じるような凹凸性を有する電着塗料に関する技術であり、その凹凸性のためその上にさらに中塗や上塗等を塗装して高外観の塗膜を得ることは意図されていない。これと同じ原理によるアルミまたはアルミ合金用艶消し電着塗料は特開昭56-49766にも記載されている。

このように従来のミクロゲルを含む電着塗料は、その用途がアルミもしくはアルミ合金用艶消し透明塗料に限られ、汎用性がなければかりか、塗料貯蔵中ミクロゲルが沈降する傾向を有し、かつ充分

3

な艶消し効果が得られる量で添加すると電着作業性を害する傾向がみられる。

そこで本発明は、塗料の安定性や電着作業性を害することなく、前記要望を満たすミクロゲル含有電着塗料組成物を提供することを課題とする。

解決方法

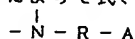
前記課題は、本発明により、電着塗料へ添加すべきミクロゲルとして、表面に両性イオン基を担持しているミクロゲルを使用することにより解決される。

本発明の電着塗料組成物は、

電着可能な水分散性樹脂の水性分散液と、該分散液中に均一に分散された水不溶性微小樹脂粒子とを必須成分とし、

前記微小樹脂粒子は0.01～2μmの粒径を有し、かつ内部架橋されたエチレン性不飽和結合を有する単量体の重合体または共重合体よりなり、

前記微小樹脂粒子はその表面に分離的付着または共有結合によって式、



5

4

（式中、Rは置換基を有することもあるC1-6アルキレン基もしくはフェニレン基であり、Aは-COOHまたは-SO₃Hである。）で表される両性イオン基を担持していることを特徴とする。

前記微小樹脂粒子は前記両性イオン基のほか、カチオン電着塗料においてはカチオン性基を、アニオン電着塗料においてはアニオン性基をそれぞれ担持しているのが好ましい。

本発明に従い、前記両性イオン基を担持した微小樹脂粒子の使用により、塗料の安定性や作業性を害することなく、電着塗装において塗料のつきまわり性および一回での付着膜厚が向上し、硬化後の塗膜物性（耐衝撃性、密着性）、耐食性が向上する。さらにこの電着塗膜の上に、中塗、上塗等の塗膜を塗装した時、高光沢、高鮮映のすぐれた塗膜外観が達成される。

詳細な実施

電着可能な水分散性樹脂

本発明は、カチオン型およびアニオン型電着塗料のどちらにも応用可能である。アニオン型およ

6

びアニオン型電着塗料に使用する水分散性樹脂は種々のものが知られており、本発明においては任意のこれら公知の水分散性樹脂を使用することができる。

アニオン型電着塗料に使用する水分散性樹脂は、樹脂に電着に必要な負の電荷と親水性を与えるため、カルボキシル基のようなアニオン性官能基を持っている。典型的なそのような樹脂は、マレイン化天然もしくは合成乾性油、マレイン化ポリブタジエン、それらのハーフエステル、ハーフアミド等である。

カチオン型電着塗料に使用する水分散性樹脂は、正の電荷と親水性を与えるためアミノ基のようなカチオン性官能基を持っている。このような樹脂の例には、エポキシ系、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリアミド系、ポリブタジエン系など各種のものが知られている。

これらの樹脂は、その硬化反応のメカニズムに従って、ラジカル重合や酸化重合によって樹脂自体で硬化する自己架橋タイプと、硬化剤、例えば

メラミン樹脂やブロックポリイソシアネート化合物のような硬化剤との併用により硬化する硬化剤タイプ、両者を併用するタイプがある。

さらに硬化エネルギーのタイプに従って、常温硬化、熱硬化、紫外線や電子線などの放射エネルギー硬化などのタイプに分類することもできる。

また、塗膜性能を向上させる目的で、電荷および親水性を与える官能基を有しない樹脂、例えばエポキシアクリレート系樹脂を前記親水性樹脂とエマルジョンの形で併用することも行われている。本発明においてはこのような親水性官能基を持たない樹脂との併用系をも含めて、水分散性樹脂と呼ぶ。

このような電着可能な水分散性樹脂は当業者には良く知られており、かつそれ自体本発明を構成するものではないからこれ以上の説明は必要としない。

両性イオン基を有する微小樹脂粒子

従来微小樹脂粒子の製法としては各種の方法が提案されているが、その一つはエチレン性不飽和

単量体を架橋性の共重合単量体と水性媒体中でサスペンション重合または乳化重合させて微小樹脂粒子分散液をつくり、溶媒置換、共沸、遠心分離、乾燥などにより水を除去して微小樹脂粒子を得るものであり、他の方法は脂肪族炭化水素等の低SP有機溶媒あるいはエステル、ケトン、アルコール等の内の高SP有機溶媒のようにモノマーは溶かすが重合体は溶解しない非水性有機溶媒中でエチレン性不飽和単量体と架橋性共重合体とを共重合させ、得られる微小樹脂粒子共重合体を分散するNAD法あるいは沈澱析出法と称せられる方法である。

本発明の微小樹脂粒子は、上記いずれの方法で製造してもよい。

エチレン性不飽和単量体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルや、これと共重合し得るエチレン性

不飽和結合を有する他の単量体、例えばスチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、1-ブチルスチレン、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルなどがある。これら単量体は二種類以上用いてもよい。

架橋性共重合単量体は、分子内に2個以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する単量体および/または相互に反応し得る基をそれぞれ担持する2種のエチレン性不飽和基含有単量体を含む。

分子内に2個以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和基を有する単量体としては、多価アルコールの重合性不飽和モノカルボン酸エステル、多塩基酸の重合性不飽和アルコールエステル、および2個以上のビニル基で置換された芳香族化合物などがあり、それらの例としては以下のような化合物がある。

エチレングリコールジアクリレート、エチレン

グリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールアリロキシジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリメタ

クリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパンジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパンジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレートおよびジビニルベンゼン。

また相互に反応し得る基をそれぞれ担持する2種のエチレン性不飽和基を有する単量体としては例えばグリンジルアクリレート、グリンジルメタクリレートなどのエポキシ基含有エチレン性不飽和単量体と、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などカルボキシ基含有エチレン性不飽和単量体が最も代表的なものであるが、相互に反応性の基としてはこれらに限定されるものではなく、例えばアミンとカルボニル、エポキシドとカルボン酸無水物、アミンとカルボン酸塩化物、アルケレンイミンとカルボニル、オルガノアルコキシシ

1 1

ランとカルボキシル、ヒドロキシルとイソシアナト種々のものが提案されており、本発明はこれらを広く包含するものである。

微小樹脂粒子は、分子内に2個以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する単量体および／または相互に反応し得る基をそれぞれ担持する2種のエチレン性不飽和基含有単量体を1～100重量部、単官能エチレン性不飽和単量体を99～0重量部含むのが好ましい。

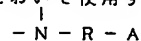
水性媒体または非水性有機媒体中で製造した微小樹脂粒子は、ろ過、スプレー乾燥、凍結乾燥などの方法で微小樹脂粒子を単離し、そのままもしくはミルなどを用いて適当な粒径に粉碎して用いることもできるし、さらに合成した分散液を溶媒置換により媒体を置換して用いることができる。

一般的にいて得られる粒子の粒径はその重合法によってコントロールするのが望ましい。0.01～0.6μmの粒子に対しては乳化重合法、NAD法が、0.2～2μmの粒子に対しては沈澱重合法が適している。

1 3

1 2

本発明において使用する微小樹脂は、式



(式中符号は前記に同じ。)で表される両性イオン基をその表面に担持している。

前記両性イオン基を担持させる方法の一つは、前記両性イオン基を有する界面活性剤、重合性単量体、オリゴマーもしくはポリマーの存在下、前記エチレン性不飽和結合を有する単量体を乳化重合、NAD重合もしくは沈澱重合することである。この場合、両性イオン基を有する重合性単量体および重合性オリゴマーは、エチレン性不飽和結合を有する単量体と共重合し、共有結合によって微小樹脂粒子に担持される。他の方法として、両性イオン基を担持しない微小樹脂粒子を合成し、該微小樹脂粒子を両性イオン基を有するオリゴマーまたはポリマーで被覆することによって両性イオン基を担持させることもできる。

両性イオン性界面活性剤としては、例えば藤本武彦著「新界面活性剤入門」三洋化成工業㈱、81～89頁に記載されている、カルボン酸塩型、

1 4

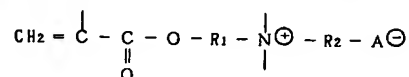
硫酸エステル塩型、スルホン酸エステル塩型、およびリン酸エステル塩型に属する両性イオン性界面活性剤を使用することができる。これらのうち、ラウリルジメチルベタイン、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルヒドロキシエチルベタインなどが一般によく使用されるものとして知られている。

また RASHIG 社製品である、1-(3-スルホ-2-ヒドロキシプロピル)ピリジニウムベタイン、1-(3-スルホプロピル)ピリジニウムベタイン、ラウリルジメチルアンモニウム3-スルホプロピルベタイン、ミリスチルジメチルアンモニウム3-スルホプロピルベタイン、パルミチルジメチルアンモニウム3-スルホプロピルベタイン、ステアリルジメチルアンモニウム3-スルホプロピルベタイン、アルキルアミドプロピルジメチルアンモニウム3-スルホプロピルベタインなどを使用することもできる。

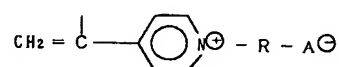
さらに日本ペイント株式会社製品である、N-(2-ヒドロキシデシル)-2-アミノエタンスルホン酸、

N-(2-ヒドロキシトリアコンチル)-2-アミノエタンスルホン酸、N-メチル-N-(2-ヒドロキシデシル)-2-アミノエタンスルホン酸、N-(2-ヒドロキシ-3-(α -オキシデシルオキシ)プロピル)-2-アミノエタンスルホン酸、ラウリルアミノプロピオン酸なども使用できる。

重合性両性イオン性モノマーとしては、一般式

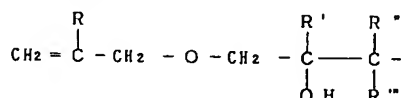
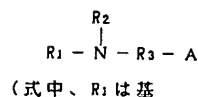


のタイプの化合物、例えば N-(3-スルホプロピル)-N-メタクリロキシエチル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどや、一般式

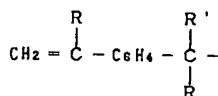


のタイプの化合物、例えば 1-(3-スルホプロピル)-2-ビニルピリジニウムベタインなどや、さらに特開昭56-24461号に示されている、式

15



または

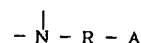


であり、 R 、 R' 、 R'' および R''' は水素またはアルキル基であり、 R_2 は H 、 C_1 - ∞ アルキル基であり、該アルキル基は鎖中に $-\text{SO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{O}-$ を含んでもよく、 R_3 はアルキル基で置換されていることもある R_1 - ∞ のアルキレン基またはフェニレン基であり、 A は $-\text{COOH}$ または $-\text{SO}_3\text{H}$ を表す。)の重合性アミノ酸化合物、例えばN-メチル-N-(ビニルベンジル)クウリンなどを使用することができる。

17

16

両性イオン性基を有するオリゴマーとしては、式



(式中、 R は置換基を持つこともある C_1 - ∞ アルキレンまたはフェニレン基、 A は $-\text{COOH}$ または $-\text{SO}_3\text{H}$ 基)で表される両性イオン性基を有する樹脂オリゴマー、特開昭57-21927号(高分子乳化剤)に開示されている両性イオン性基含有オイルフリーポリエステル、特開昭57-40522号(水分散変性エポキシ樹脂)に開示されている変性エポキシ樹脂、重合性アミノ酸化合物を含むエチレン性不飽和単量体混合物を重合して得られるアクリルオリゴマーなどがある。

両性イオン性基を有するポリマーとしては、前記オリゴマーと同タイプのオイルフリーポリエステル樹脂、変性エポキシ樹脂、アクリル樹脂などを使用することができる。

本発明において使用する微小樹脂粒子は、前記両性イオン基のほか、アニオン電着にあってはカ

18

ルボキシ基、スルホン酸基等のアニオン性基を、カチオン電着にあってはアミノ基等のカチオン性基をそれぞれ担持することが好ましい。これを実現するには、エチレン性不飽和結合とカルボキシ基とを有する単量体、例えばアクリル酸、メタクリル酸や、エチレン性不飽和結合と塩基性基とを有する単量体、例えばジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ビニルピリジン類などを微小樹脂粒子合成に際して単量体混合物へ添加するか、または微小樹脂粒子の合成に対し、カチオン性末端を与える開始剤を用いて単量体混合物を重合する方法がある。

電着塗料組成物

本発明の電着塗料組成物は、必須成分として前記電着可能な水分散性樹脂と、前記両性イオン基を担持する微小樹脂粒子とを含んでいる。水分散性樹脂と微小樹脂粒子との比率は、固形分として前者100重量部に対し、後者0.1～120重量部である。微小樹脂粒子の添加量は、あまり少なければ効果がなく、あまり多いと塗料の安定性や

電着作業性を害する。

また使用する水分散性樹脂のタイプに応じ、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、ブロックポリイソシアネート化合物のような補助硬化剤や、マンガ、コバルト、銅、鉛等の金属化合物をドライヤーとして含むことができる。

これらの成分は、アニオン電着にあっては塩基、カチオン電着にあっては酸を含む水性媒体中に分散される。これらの酸および塩基は電着可能な水溶性樹脂を中和するために用いられる。

中和に用いる塩基としては、例えばアンモニア、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルエタノールアミン、ジエチルアミン、モルホリン、水酸化カリウムなどがある。

酸としては、リン酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸等が用いられる。

水性媒体は水か、または水と水混和性有機溶剤との混合物である。必要に応じ水性媒体は水不混和性有機溶剤を含んでいてもよい。水混和性有機

19

溶剤の例には、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、ジアセトンアルコール、4-メトキシ-4-メチルペンタノール-2、メチルエチルケトンなどがある。また、水不混和性有機溶剤の例には、キシレン、トルエン、メチルイソブチルケトン、2-エチルヘキサノールなどがある。

本発明の塗料組成物は顔料を含むことができる。その例としては、二酸化チタン、ベンガラ、カーボンブラック等の着色顔料、ケイ酸アルミニウム、沈降性硫酸バリウム等の体質顔料、およびリンモリブデン酸アルミニウム、クロム酸ストロンチウム、塩基性ケイ酸鉛、クロム酸鉛等の防錆顔料がある。

本発明の塗料組成物は、塗料の不揮発分を10～20%程度に調節し、乾燥膜厚15～30μに電着し、樹脂のタイプに応じて常温硬化、熱硬化、紫外線硬化、電子線硬化等により硬化させることができる。

以下に本発明の製造例、実施例および比較例を

20

示す。これら例において部および%は重量基準による。

参考例1

両イオン性基を有する乳化剤の製法

攪拌機、窒素導入管、温度制御装置、コンデンサー、デカンターを備えた2ℓコルベンに、ビスヒドロキシエチルタウリン134部、ネオペンチルグリコール130部、アゼライン酸236部、無水フタル酸186部およびキシレン27部を仕込み、昇温する。反応により生成する水をキシレンと共沸させ除去する。

還流開始より約2時間をかけて温度を190℃にし、カルボン酸相当の酸価が145になるまで攪拌と脱水を継続し、次に140℃まで冷却する。次いで140℃の温度を保持し、「カージュラE10」(シェル社製のパーサティック酸グリシジルエステル)314部を30分で滴下し、その後2時間攪拌を継続し、反応を終了する。得られるポリエステル樹脂は酸価59、ヒドロキシル価90、Mn1054であった。

21

22

参考例 2

両性イオン性基を有する乳化剤の製法

参考例 1 と同様な装置を用い、タウリンのナトリウム塩 73.5 部、エチレングリコール 100 部、エチレングリコールモノメチルエーテル 200 部を仕込み、かきまぜながら加熱して温度を 120℃ に上げる。内容物が均一な溶解状態に達した後、エビコート 1001 (シェルケミカル社製、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、エポキシ当量 470) 470 部とエチレングリコールモノメチルエーテル 400 部からなる溶液を 2 時間で滴下する。滴下後 20 時間攪拌と加熱を継続して反応を終了する。反応物を参考例 1 と同様に精製、乾燥して変性エポキシ樹脂 518 部を得る。

この樹脂の KOH 滴定による酸価は 49.4 で、蛍光 X 線分析によるイオウの含量は 2.8% であった。

参考例 3

微小樹脂粒子の製造

23

攪拌機、冷却器、温度制御装置を備えた 1ℓ の反応容器に脱イオン水 380 部、参考例 2 で得た両性イオン性基を有する乳化剤 50 部およびジメチルエタノールアミン 7 部を仕込み、攪拌下温度を 80℃ にしながら溶解し、これにアゾビスシアノ吉草酸 2.5 部を脱イオン水 50 部とジメチルエタノールアミン 1.6 部に溶解した液およびスチレン 50 部、メチルメタクリレート 50 部、n-ブチルアクリレート 50 部、エチレングリコールジメタクリレート 45 部、アクリル酸 5 部およびジメチルエタノールアミン 4 部よりなる混合液とを 90 分を要して滴下し、その後さらに 90 分間攪拌を続けた後、不揮発分 36%、pH 7.5、粒子径が 6.5 μm の微小樹脂粒子分散液が得られた。かかる水分散液を噴霧乾燥して両性イオン性乳化剤によって安定化された微小樹脂粒子粉末を得た。

参考例 5

微小樹脂粒子の製造

参考例 3 で用いたと同様の装置を用いて、反応容器に脱イオン水 370 部およびアンニトール 2

攪拌機、冷却器、温度制御装置を備えた 1ℓ の反応容器に脱イオン水 370 部、参考例 1 で得た両性イオン性基を有する乳化剤 40 部およびジメチルエタノールアミン 3 部を仕込み、攪拌下温度を 80℃ に保持しながら溶解し、これにアゾビスシアノ吉草酸 4.5 部を脱イオン水 45 部とジメチルエタノールアミン 4.3 部に溶解した液を添加する。次いでメチルメタクリレート 65 部、n-ブチルアクリレート 90 部、スチレン 70 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 5 部およびエチレングリコールジメタクリレート 15 部からなる混合液を 60 分を要して滴下した。滴下後さらにアゾビスシアノ吉草酸 1.5 部を脱イオン水 15 部とジメチルエタノールアミン 1.4 部に溶かしたものを添加して、80℃ で 60 分間攪拌を続け、不揮発分 39.5%、pH 7.2、粒子径が 5.5 μm の両性イオン性オリゴマー乳化剤によって安定化された微小樹脂粒子分散液を得た。

参考例 4

微小樹脂粒子の製造

24

4B (花王石鹼製、ラウリルベタイン) 0.2 部を仕込み、70℃ に保持しながら溶解する。これにメチルメタクリレート 50 部、ジメチルアミノエチルメタクリレート 15 部、スチレン 40 部、エチレングリコールジメタクリレート 30 部、n-ブチルアクリレート 90 部および 2-ヒドロキシエチルアクリレート 5 部よりなる混合液と、N-(3-ホスホプロピル)-N-メタクリロキシエチル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン 4 部、V-50 (和光純薬工業製、開始剤、2,2'-アゾビス(2-アミノジノプロパン)二塩酸塩) 2 部および脱イオン水 50 部よりなる混合液とを 2 時間かけて滴下した。滴下後さらに 2 時間系を 70℃ に保持することで、不揮発分 35.5%、粒子径が 0.2 μm の微小樹脂粒子分散液を得た。

参考例 6

微小樹脂粒子の製造

参考例 3 で用いたと同様の装置を用いて、反応容器に脱イオン水 370 部を仕込み、70℃ に保持しながら V-50 5 部および脱イオン 50 部より

25

26

なる混合液(A)の2/5およびスチレン50部、メチルメタクリレート30部、ジビニルベンゼン20部、2-ヒドロキシエチルアクリレート15部、n-ブチルアクリレート35部よりなる混合液(B)の1/10を加え20分放置する。放置後残りの混合液を2時間を要して均等に滴下すること、不揮発分26.5%、粒子径0.4μの微小樹脂粒子分散液を得た。かかる分散液に参考例1で得た両性イオン性基を有する乳化剤10部、ジメチルエタノールアミン0.5部および脱イオン水30部よりなる水溶液を添加して処理することで両性イオン性オリゴマーで処理された微小樹脂粒子分散液を得た。

参考例7

カチオン電着樹脂の合成

エポキシ樹脂のエピコート1004(シェルケミカル社製、ヒスフェノールAグリシジルエーテル型エポキシ樹脂)の1000部をキシレン300部に溶解し、攪拌下100℃に加熱する。これを窒素ガス雰囲気下で冷却後、ジエチルアミン78.

2部を加え100℃に加熱し2時間保持する。次いで系を加熱後キシレンを除去すると共にベラゴン酸188.1部を加え、還流下200℃まで昇温してエステル化を行う。5時間加熱後系を不活性ガスで200℃、15分間置換し、次いで冷却させ反応物Aを得た。

さらに別の反応容器に仕込んだトルエンジイソシアネート(2,4-トルエンジイソシアネートと2,6-トルエンジイソシアネートとの80:20混合物)の174重量部にエチレングリコールモノブチルエーテル118重量部を反応温度が50℃以下になるように外部から冷却しながら徐々に添加し、ハーフブロックしたトルエンジイソシアネートを調整し、次いでグリセリンにエチレンオキシドとプロピレンオキシドを付加重合した水酸基を3個有する付加重合体(分子量2000, OH当量84)668重量部を加え、121℃で90分間反応させた。赤外線スペクトルによってイソシアネート基が実質上完全に消費されたことを確認した。得られた反応生成物はエチレングリコ

27

ールモノエチルエーテル411重量部で希釈して反応物Bを得た。

参考例8

微小樹脂(比較例)の製造

参考例3において参考例1で得た両性イオン性基を有する乳化剤40部およびジメチルエタノールアミン3部を仕込むかわりにラウリルスルホン酸ソーダ4部を使用して他は全く同様にして不揮発分36.1%, pH7.8, 粒子径が155mμのアニオン性乳化剤によって安定化された微小樹脂粒子分散液を得た。

参考例9

微小樹脂粒子(比較例)の製造

参考例4においてエチレングリコールジメタクリレート45部のかわりにスチレン15部、メチルメタクリレート15部およびn-ブチルアクリレート15部の混合物を用いる他は全く同様にして、不揮発分36%, pH7.5, 粒子径が75mμの微小樹脂粒子分散液を得、同様に噴霧乾燥させることで微小樹脂粉末を得た。

29

28

実施例1

桐油と無水マレイン酸より得られたアニオン型電着用樹脂(酸価=105, 不揮発分100%, 平均分子量2500)100部を、ジメチルエタノールアミンで中和した後、脱イオン水400部を徐々に加えて水溶化した。水溶化後参考例3で得られた微小樹脂粒子分散液20部を添加し十分攪拌混合して両性イオン性化合物で安定化された微小樹脂粒子を含んだ電着塗料組成物とした。得られた塗料組成物は1ヶ月放置しても沈降することはない。

前記のごとく調整された電着浴を用いて温度20℃、200ボルトでリン酸亜鉛処理された鋼板にアニオン電着を行ったところ均一な電着塗面が得られた。電着後170℃で30分焼付て得られた塗膜の膜厚は42μ、塗膜の硬さはエンピツ硬度Hであった。また、デュボン式衝撃試験器による試験では500g×50cmで割れ、はがれを生じなかった。

比較例1

30

実施例 1 において参考例 3 で得られた微小樹脂粒子分散液を加えないで他は全く同様にして、電着塗料組成物を得た。さらに同様にして得た塗膜の膜厚は 27μ 、塗膜の硬さはエンピツ硬度で H、またデュボン式衝撃試験器による塗膜に割れ、はがれの生じない条件は $500\text{g} \times 35\text{cm}$ であった。

両性イオン性化合物担持微小樹脂粒子を含有してなる電着組成物と比べて、電着膜厚作業性と膜物性が劣っていた。

比較例 2

実施例 1 において参考例 3 で得られた微小樹脂粒子分散液のかわりに参考例 8 で得られた微小樹脂粒子分散液を 21.9 部用いて同様にして電着塗料組成物とした。この塗料組成物を 1 ヶ月放置したところ、容器底部に若干の樹脂の沈降が認められた。また調整された電着浴を用いて温度 20°C 、200 ボルトでリン酸亜鉛処理された鋼板にアニオン電着を行ったところ、均一な電着塗膜が得られなかった。

実施例 2

3 1

物を得た。得られた塗料組成物は粉末樹脂の分散が十分でなく 1 ヶ月放置後でも若干の樹脂の沈降とブツの発生が認められ十分な安定性を有していなかった。

調整された電着浴を用いて実施例 2 と同様によりバブテスト法によりスローイングパワーを測定したところ 11cm であり、本塗料組成物がつきまわり性能も十分でないことがわかった。

実施例 3

参考例 7 で得られた反応物 A 500 部および反応物 B 285 部からなる混合物を氷酢酸 19 部で中和した後、脱イオン水 2000 部を用いて希釈したものに、参考例 5 で得た微小樹脂分散液を 50 部加えてカチオン電着組成物を得た。かかる組成物を 1 ヶ月放置しても何らの沈降や凝集を生ずることがなかった。

前記のごとく調整された電着浴は pH 6.0 を示し、温度 20°C で 200 ボルトで 3 分間リン酸亜鉛処理鋼板上にカチオン電着を行い、 180°C で 30 分間硬化させることで、平滑で硬くてす焼性

3 3

ポリブタジエン、桐油および無水マレイン酸より得られたアニオン型電着用樹脂（酸価 = 110、不揮発分 85%，平均分子量 2400）100 部に参考例 4 で得られた微小樹脂粒子粉末 15 部を添加し十分混合した後、ジメチルエタノールアミンを添加して樹脂を中和し、さらに脱イオン水 400 部を徐々に加えて水溶化し、両性イオン性化合物を担持した微小樹脂粒子を含有する電着塗料組成物とした。得られた塗料組成物は 1 ヶ月放置後でも沈降などの異常が認められなかった。

かくのごとくに調整された電着浴を用いて、温度 20°C 、150 ボルトでバブテスト法によりスローイングパワーを測定したところ、 21cm であった。また前処理鋼板への電着塗装塗膜の硬化後の膜厚は 38μ であり、電着作業性、特につきまわり性能がすぐれていることが確認できた。

比較例 3

実施例 2 において参考例 4 での微小樹脂粒子粉末のかわりに参考例 9 で得られた微小樹脂粉末 15 部を添加して他は全く同様にして電着塗料組成

3 2

に優れた電着塗膜が得られた。

実施例 4

実施例 3 において、微小樹脂粒子を加えて電着塗料組成物を得る時に、酸化鉛とストロンチウムクロメートが 1 : 1 の顔料ペーストを 20 部加えて他は同様にして電着浴を得た。かかる電着浴にて、同様の条件にて電着、硬化させた塗膜は良好な耐食性を有しており、400 時間での SST 試験でも良好な耐食性を有していた。

実施例 5

実施例 3 での微小樹脂粒子分散液 50 部のかわりに、参考例 6 での微小樹脂粒子分散液 70 部を加えるほかは全く同様にしてカチオン電着組成物を得た。かかる組成物を 1 ヶ月放置しても何らの沈降や凝集が見られなかった。また電着浴として電着塗装を実施したが、良好なつきまわり性を示した。得られた塗膜は均一であり膜厚は 35μ であった。

実施例 6

参考例 7 で得られた反応物 A 150 部、メチル

3 4

手続補正書

昭和 61 年 9 月 4 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和 61 年特許願第 185849 号

2. 発明の名称

電着塗料組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本ペイント株式会社

4. 代理人

住所 大阪市東区淡路町 2 丁目 40 番地 4
弘栄ビル

氏名 (6036) 弁理士 赤岡 迪

5. 補正指令書の日付

自 発

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

特許請求の範囲、発明の詳細な説明

7. 補正の内容

別紙のとおり

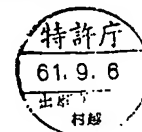
化メラミン樹脂 30 部および参考例 3 の微小樹脂粒子分散液 10 部より、電着浴を調整し、リン酸亜鉛処理板に電着塗装し 130℃ で 30 分焼付ることによって得られた塗膜は十分硬化しており、その膜のエンピツ硬度は 2 H であった。

比較例 4

実施例 6 において参考例 3 の微小樹脂粒子を除いて、他は全く同様にして得られた塗膜のエンピツ硬度は F であり、硬化性が実施例 6 に比べて不足していた。

特許出願人 日本ペイント株式会社

代理人 弁理士 赤岡 迪



35

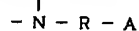
補 正 の 内 容

1. 特許請求の範囲を以下のように訂正する。

- 「(1) 電着可能な水分散性樹脂の水性分散液と、該分散液中に均一に分散された水不溶性微小樹脂粒子とを必須成分とし、

前記微小樹脂粒子は 0.01 ~ 2 μ の粒径を有し、かつ内部架橋されたエチレン性不飽和結合を有する単量体の重合体または共重合体よりなり、

前記微小樹脂粒子はその表面に物理的付着または共有結合によって式、



(式中、R は置換基を有することもある C100 アルキレン基もしくはフェニレン基であり、A は -COOH または -SO₃H である。) で表される両性イオン基を担持していることを特徴とする電着塗料組成物。

- (2) 前記水分散性樹脂はカチオン性官能基を持っており、前記微小樹脂粒子はその表面に前記両性イオン基のほかにカチオン性官能基を持っている第 1 項記載の電着塗料組成物。

- (3) 前記水分散性樹脂はアニオン性官能基を持っており、前記微小樹脂粒子はその表面に前記両性イオン基のほかにアニオン性官能基を持っている第 1 項記載の電着塗料組成物。

- (4) 前記微小樹脂粒子は、前記両性イオン基を持っている界面活性剤、重合性単量体、オリゴマーもしくはポリマーの存在下、前記エチレン性不飽和結合を有する単量体を乳化重合、NAD 重合もしくは沈澱重合することによって得られた微小樹脂粒子である第 1 項記載の電着塗料組成物。

- (5) 前記微小樹脂粒子は、前記エチレン性不飽和結合を有する単量体を乳化重合、NAD 重合もしくは沈澱重合することによって得られた微小樹脂粒子を、前記両性イオン基を有するオリゴマーまたはポリマーで被覆したものである第 1 項記載の電着塗料組成物。

- (6) 前記微小樹脂粒子は、前記水分散性樹脂固形分 100 重量部あたり、0.1 ~ 120 重量部添加される第 1 項ないし第 5 項のいずれかに記載の電着塗料組成物。

2. 明細書第3頁第12行目の「高耐触性」を「高耐食性」に訂正する。
3. 同第3頁第13行目の「物質」を「物性」に訂正する。
4. 第5頁第18行目の「分離的付着」を「物理的付着」に訂正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.